

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-184444

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 F 7/075  
C 08 G 77/14

識別記号

5 1 1  
NUB

庁内整理番号

7124-2H  
6939-4J  
7352-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)7月1日

H 01 L 21/30 3 0 1 R※  
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 感光性耐熱樹脂組成物と半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 平2-314574

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

⑱ 発 明 者 福 山 俊 一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 山 上 雅 昭 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 小 林 倫 子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一  
最終頁に続く

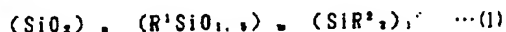
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性耐熱樹脂組成物と半導体装置の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記の組成式で表され、紫外線照射によりネガ型のパターン形成が可能な感光性耐熱樹脂組成物。



こゝで、

R<sup>1</sup>は炭素数が1～3の低級アルキル基、アリール基を表し、同一または異なっているもよい。

R<sup>2</sup>は少なくとも20%以上がエチレンオキシドであり、残りはビニル基、低級アルキル基またはアリール基である。

n, m, l は正の整数を表す。

(2) 配線パターンの形成が終わった半導体基板上に請求項1記載の感光性耐熱樹脂組成物を塗布して樹脂膜を形成し、配線パターン形成部を除い

て紫外線照射を施した後に現像を行って樹脂膜よりなるパターンを形成したる後、更に該基板上に絶縁膜の形成を行い、平坦な絶縁膜を得ることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(概要)

有機硅素重合体よりなる絶縁膜の形成方法に関し、

感光性をもち、耐熱性に優れた樹脂を用いて平坦な絶縁膜を形成することを目的とし、

下記の組成式で表され、紫外線照射によりネガ型のパターン形成が可能な感光性耐熱樹脂組成物を使用し、配線パターンの形成が終わった半導体基板上に該感光性耐熱樹脂組成物を塗布して樹脂膜を形成し、配線パターン形成部を除いて紫外線照射を施した後に現像を行って樹脂膜よりなるパターンを形成したる後、更に該基板上に絶縁膜の形成を行い、平坦な絶縁膜を得ることを特徴として半導体装置の製造方法を構成する。

$$(\text{SiO}_2), (\text{R}'\text{SiO}_{1.5}), (\text{SiR}^2_2), \dots (1)$$

ここで、

$\text{R}'$ は炭素数が1～3の低級アルキル基、アリアル基を表し、同一または異なっているよい。

$\text{R}^2$ は少なくとも20%以上がエチレンオキシドであり、残りはビニル基、低級アルキル基またはアリアル基よりなる。

$n, m, l$  は正の整数を表す。

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は感光性耐熱樹脂組成物に関する。

大量の情報を高速に処理する必要から半導体素子は集積化が進んでおり、LSI やVLSIが実用化されている。

ここで、従来から集積化は単位素子の微細化により行われており、これに伴い、導体配線の最小線幅もサブミクロンのものが用いられてきた。

また、集積度の向上のために二次元構造ではな

そのため、この上に形成する層間絶縁膜は絶縁性が優れていること以外に表面が平坦化できることが必要である。

ここで、層間絶縁膜として無機絶縁物あるいは有機絶縁物が使用されている。

そして、無機絶縁物としては二酸化硅素( $\text{SiO}_2$ )、窒化硅素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、燐硅酸ガラス(略称PSG)などがあり、CVD法などによって被処理基板上に形成されている。

然し、CVD法によって作られる $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜やPSG膜などは耐熱性の面では優れているものの、下地基板の凹凸を忠実に再現するために平坦化の目的には添わない。

そこで、無機膜の堆積とエッチングとを同時に行い、膜の凸部を削りながら成膜することにより平坦な無機膜を得るバイアスパッタ法や、樹脂膜を上層に作り、樹脂膜と無機膜とをコントロールエッチングすることにより平坦な絶縁膜を得るエッチバック法などが検討されている。

なお、層間絶縁膜にはこの上に形成する電子回

路と下に形成してある電子回路とを接続するためのスルーホール形成が必要であるが、無機絶縁膜を使用する場合はフォトリソグロフにより、改めて絶縁膜に孔開けを行うことが必要である。

すなわち、シリコン(Si)単結晶基板を用いて二次元構造をとる集積回路を形成した後、この上に化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition 略称CVD法)や樹脂組成物を塗布するスピンコート法などによって絶縁膜を作り、写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)を用いてバイヤホールを形成した後に、この上に二層目の配線を形成し、これを繰り返すことにより多層化を行う方法が行われている。

このように多層化による集積度の向上が行われているが、製造工数を少なくし、且つ歩留まりを向上するためには耐熱性と平坦性が優れ、且つ上下の導体線路を連結するスルーホールの形成が容易な絶縁膜の形成が必要である。

#### 〔従来の技術〕

半導体集積回路の製造において、半導体基板上には多数の半導体素子や導体線路が形成されるためにその表面は凹凸化しており、段差がある。

路と下に形成してある電子回路とを接続するためのスルーホール形成が必要であるが、無機絶縁膜を使用する場合はフォトリソグロフにより、改めて絶縁膜に孔開けを行うことが必要である。

一方、有機絶縁膜の形成にはスピンコート法が使用でき、この方法によると段差のある被処理基板上に平坦な膜が形成できることから有利であり、材料としては耐熱性が優れている有機化合物重合体が着目されている。

然し、従来より用いられているポリイミドは約450℃で分解が生ずることや、吸湿性が高く、また、不純物としてアルカリ金属を含むと云う問題がある。

また、シリコーン樹脂は400℃程度の温度で酸化されたり、500℃以上では熱分解が生じ、これにより生ずる歪みにより膜にクラックが発生し易いと云う問題がある。

また、これらの樹脂は酸素プラズマ処理に当たって、酸化による脱ガスやクラックの発生が見

られると云う問題がある。

そのため、耐熱性が高く、また吸湿性の少ない樹脂が必要である。

また、スルーホール形成のためにそれ自身が感光性を有しており、紫外線など電離放射線の照射により架橋重合が生ずるような感光性樹脂の開発が望ましいが、これらの必要条件を十分に満足する樹脂組成物は未だ実用化されていない。

#### (発明が解決しようとする課題)

集積回路の形成に当たって層間絶縁膜の形成材料として使用される樹脂組成物の必要条件是、

- ① 450℃以上の耐熱性があり、熱処理によりクラックが生じないこと、
  - ② アルカリ金属などの腐食性不純物を含まぬこと、
  - ③ 感光性をもっており、微細なスルーホールパターンなどを形成可能なこと、
- である。

また、信頼性の優れた集積回路を形成するため

であり、残りはビニル基、低級アルキル基またはアリール基よりなる。

$n, m, l$  は正の整数を表す。

#### (作用)

本発明は一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサン樹脂を用いて層間絶縁膜を構成するものである。

この一般式(1)で表される樹脂の特徴は、 $R^1$ が少なくとも20%以上がエチレンオキシドを含んで構成されており、そのために感光性と耐熱性とを同時に実現できることである。

なお、 $n$ は10~10,000の整数を、 $m$ は0~10,000の整数を、また $l$ は8~1000の整数を示している。

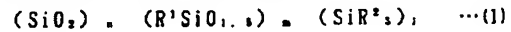
また、この樹脂はネガ型の感光性を有しており、加熱硬化を行う前に紫外線照射を行い、有機溶剤を用いて現像することによりスルーホールなど、任意のパターン形成を行うことができる。

また、かゝる感光性を有する有機珪素化合物を

には平坦性の優れた層間絶縁膜を形成する技術を確立しておくことが必要である。

#### (課題を解決するための手段)

上記の課題は下記の組成式で表され、紫外線照射によりネガ型のパターン形成が可能な感光性耐熱樹脂組成物を使用し、配線パターンの形成が終わった半導体基板上に感光性耐熱樹脂組成物を塗布して樹脂膜を形成し、配線パターン形成部を除いて紫外線照射を施した後に現像を行って樹脂膜よりなるパターンを形成したる後、更に基板上に絶縁膜の形成を行い、平坦な絶縁膜を得ることを特徴として半導体装置の製造方法を構成することにより解決することができる。



ここで、

$R^1$ は炭素数が1~3の低級アルキル基、アリール基を表し、同一または異なっているよい。

$R^2$ は少なくとも20%以上がエチレンオキシド

を用いて平坦な層間絶縁膜を形成するには、第一層の配線を形成した基板上にスピンコート法により、この樹脂組成物を被覆した後、第一層の配線が行われている部分以外に紫外線の照射を行って現像することにより、配線が行われていない部分のみに樹脂膜を残すようにする。

次に、この上に従来のようにCVD法やスピンコート法により絶縁膜を形成すれば、平坦な層間絶縁膜を形成することができる。

#### (実施例)

合成例1：(請求項1に対応)

1000ccの四口フラスコにヘキサメチルジシロキサン25.8g (0.2モル)、濃塩酸80g、イオン交換水120g、メタノール60g、メチルイソブチルケトン300ccを入れ、水浴にて還流温度にまで加熱した後、テトラメトキシシラン30.44g (0.2モル)を滴下ロートを用いて2時間かけてゆっくり滴下した。

滴下終了後に約30分に亘ってそのまゝ加熱を続け、分子量  $5.0 \times 10^3$  (ポリスチレン換算) のシリコンポリマを得た。

この樹脂溶液の水層を除去した後に、ピリジン 100cc を添加し、ジメチルビニルクロルシラン 100 cc を添加して未反応のシラノール残基をシリル化した。

そして、シリル化が終わった後、水洗を行い有機層へのメタノール添加によりポリマを沈殿回収した。

次に、凍結乾燥を行ったこのポリマをジクロロメタンに溶解し、水浴にて  $20^\circ\text{C}$  に保持したまゝ過酢酸 30CC を添加した。

反応が終了した後、亜硫酸水素ナトリウムの 0.5 % 水溶液にて 5 回洗浄し、続いて純水にて 10 回洗浄した。

そして、洗浄後に前記のベースポリマと同様にして白色粉末 20g を回収した。

合成した樹脂はメチルイソブチルケトンに溶解して 25 重量 % の樹脂溶液とした。

メタンに溶解し、水浴にて  $20^\circ\text{C}$  に保持したまゝ過酢酸 50CC を添加した。

反応が終了した後、亜硫酸水素ナトリウムの 0.5 % 水溶液にて 5 回洗浄し、続いて純水にて 10 回洗浄した。

そして、洗浄後に前記のベースポリマと同様にして白色粉末 20g を回収した。

実施例 1 : (スルーホールをもつ集積回路形成例)

合成例 1 により調製した樹脂溶液を、半導体素子を形成してあり、また第一層 A<sub>2</sub> 配線を施した Si 基板上に  $1.5 \mu\text{m}$  の厚さにスピンコートした。

こゝで、A<sub>2</sub> 配線の厚さは  $1 \mu\text{m}$ 、最小線幅は  $1 \mu\text{m}$ 、最小線間隔は  $1.5 \mu\text{m}$  である。

塗布後、 $80^\circ\text{C}$  で 20 分に亘って溶剤乾燥を行い、続いてスルーホール形成部を除いて露光可能なマスクを用いてエキシマレーザ光による照射を行い、イソプロピルアルコールに浸漬してスルーホールの形成された樹脂層を得た。

この時、スルーホールは直径が  $1.5 \mu\text{m}$  であった。

合成例 2 : (請求項 1 に対応)

1000cc の四つ口フラスコにヘキサメチルジシロキサン 16.24g (0.1 モル)、濃塩酸 80g、イオン交換水 120g、メタノール 80g、メチルイソブチルケトン 100 cc を入れ、水浴にて還流温度にまで加熱した後、テトラメトキシシラン 30.44g (0.2 モル) とメチルトリメトキシシラン 15.2g (0.1 モル) の混合物を滴下ロートを用いて 2 時間かけてゆっくり滴下した。

滴下終了後に約 30 分に亘ってそのまゝ加熱を続け、分子量  $3.0 \times 10^3$  (ポリスチレン換算) のシリコンポリマを得た。

この樹脂溶液の水層を除去した後に、ピリジン 150cc を添加し、ジメチルビニルクロルシラン 150 cc を添加して未反応のシラノール残基をシリル化した。

そして、シリル化が終わった後、水洗を行い有機層へのメタノール添加によりポリマを沈殿回収した。

次に、凍結乾燥を行ったこのポリマをジクロロ

次に、Si 基板を  $\text{N}_2$  気流中で  $450^\circ\text{C}$ 、1 時間の熱処理を施した。

熱処理後の基板表面の段差は約  $0.2 \mu\text{m}$  であり、A<sub>2</sub> 配線により生じた段差は平坦化されていた。続いて、二層目の A<sub>2</sub> 配線を行い、保護層として  $1.2 \mu\text{m}$  の PSG 膜を形成した後、電極取り出し用の窓開けを行って半導体装置を得た。

この半導体装置は大気中で  $450^\circ\text{C}$ 、1 時間の加熱試験を行った後、 $-65^\circ\text{C} \rightarrow 150^\circ\text{C}$  の 10 回の熱衝撃試験後においても全く不良は存在しなかった。

実施例 2 : (請求項 2 対応)

合成例 1 により調製した樹脂溶液を、半導体素子を形成してあり、また第一層 A<sub>2</sub> 配線を施した Si 基板上に  $1.5 \mu\text{m}$  の厚さにスピンコートした。

こゝで、A<sub>2</sub> 配線の厚さは  $1 \mu\text{m}$ 、最小線幅は  $1 \mu\text{m}$ 、最小線間隔は  $1.5 \mu\text{m}$  である。

塗布後、 $80^\circ\text{C}$  で 20 分に亘って溶剤乾燥を行った後、第一層 A<sub>2</sub> 配線を施した部分を除いて露光可能なマスクを用いてエキシマレーザ光による照射を行い、アルカリ現像液 (商品名 MF-312) を用い

て現像を行い、配線間の上に樹脂を残した平坦化された表面を得た。

次に、この上にCVD 法によりPSG 膜を $1\mu\text{m}$ の厚さに形成した結果、段差のない層間絶縁膜を得た。

続いて、電子線露光により形成したレジストをマスクとして直径 $0.5\mu\text{m}$ のスルーホールを形成し、更に、この層間絶縁膜の上に二層目のAl配線を行い、この上に保護膜として厚さが $1.5\mu\text{m}$ のPSG 膜を形成して半導体装置が完成した。

この半導体装置は大気中で $450^\circ\text{C}$ 、1時間の加熱試験を行った後、 $-65^\circ\text{C}\rightarrow 150^\circ\text{C}$ の10回の熱衝撃試験後においても全く不良は存在しなかった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、感光性をもち、耐熱性が優れ、熱処理に際してクラックの発生がない樹脂組成物を得ることができ、本発明の実施により半導体装置の形成に当たって、スルーホールの形成をレジストを使用せずに行うこともでき、これにより製

造工程の大幅の短縮が可能となる。

代理人 弁理士 井桁 貞一



第1頁の続き

⑥Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 08 G 77/20	NUG	6939-4 J
C 08 L 83/06		
83/07	LRR	6939-4 J
C 09 D 183/06		
183/07	PMV	6939-4 J
G 03 F 7/11	5 0 2	7124-2H
H 01 L 21/027		
21/312	C	8518-4M